

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-287542

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl. C23C 18/42
C23C 18/28

(21)Application number : 04-085867 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 08.04.1992 (72)Inventor : YAMADA JUN
ENDO KAZUCHIKA

(54) ELECTROLESS SILVER PLATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electroless plating solution of non-toxic, high in plating deposition speed and excellent in aging stability and to obtain a silver plating coating film high in adhesive strength to the surface of a material to be plated, that is a substrate, and constant in resistance value.

CONSTITUTION: In the composition of the electroless plating solution, the compounding quantity of a silver complex salt is 0.001-0.2 mol./l and the silver complex salt is formed by the reaction of silver halide with a silver complexing agent. The silver complex salt excepting silver cyanide complex is used and the silver complexing agent having ≥ 8 stability constant ($\log \beta_1$) at room temp. of 25° C is used. The compounding quantity of the silver complexing agent is 0.001-4.0mol./l and a sulfite (0.01-4.0mol./l compounding quantity) is added as a stabilizing agent and a trihydrogen-phosphate (0.1-3.0mol./l compounding quantity) is used as a pH adjusting agent. Dimethyl amine borane or hydrazine is added as a reducing agent. The silver plating film is obtained by forming a catalytic seed of a metal or a metal sulfide as a plating substrate on the surface of the material to be plated and by using the electroless plating solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than abandonment
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 17.08.1999

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287542

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl.⁵

C 23 C 18/42

18/28

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-85867

(22)出願日

平成4年(1992)4月8日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 山田 旬

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 遠藤 一央

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 無電解銀メッキ方法

(57)【要約】

【目的】 毒性がなく、メッキ析出速度の速いメッキ液で、経時安定性の良い無電解メッキ液を提供し、このメッキ液を使用して被メッキ物表面つまり下地と密着性が高くかつ抵抗値が一定の銀メッキ被膜を得ることができる無電解銀メッキ方法を提供する。

【構成】 無電解メッキ液の組成としては、銀錯塩の配合量が、0.001~0.2モル/1で、該銀錯塩は、ハロゲン化銀と銀錯化剤との反応によって形成される。該銀錯塩は、銀シアン錯塩以外の銀錯塩で室温25°Cで安定度定数($10^g \beta_1$)が8以上の銀錯化剤を用い、該銀錯化剤の配合量が、0.001~4.0モル/1で、更に安定剤として亜硫酸塩(配合量0.01~4.0モル/1)を加え、pH調整剤として磷酸三水素塩(配合量0.1~3.0モル/1)を用いる。還元剤は、ジメチルアミノラン又はヒドランジンが加えられる。被メッキ物表面にメッキ下地として金属又は金属硫化物の触媒核を形成させ、上記無電解銀メッキ液を使用して銀メッキ膜を得ることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀シアン錯塩以外の銀錯塩で室温25°Cで安定度定数(10gβ)が8以上の銀錯化剤溶液を使用からなる無電解銀メッキ液に被メッキ物を浸して銀メッキを形成する無電解銀メッキ方法。

【請求項2】 請求項1記載において、被メッキ物の触媒核が、金、白金、銀、銅およびパラジウムから選ばれる金属、金、銀、銅、パラジウム、コバルト、ニッケルおよび亜鉛の硫化物から選ばれる金属硫化物、またはそれら硫化物の複合核であることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【請求項3】 請求項1記載において銀錯塩が、ハロゲン化銀と銀錯化剤との反応により形成されたものであることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【請求項4】 請求項1記載において銀錯塩の配合量が0.001~0.2モル/1、該錯化剤配合量が0.001~4.0モル/1であることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【請求項5】 請求項4記載において、該無電解銀メッキ液に安定剤とpH調整剤とが添加されていることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【請求項6】 請求項5記載において、該安定剤が亜硫酸塩であることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【請求項7】 請求項5記載において、該pH調整剤が磷酸三水素塩からなることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【請求項8】 請求項6記載において、該亜硫酸塩の配合量が0.01~4.0モル/1であることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【請求項9】 請求項7記載において、該磷酸三水素塩の配合量が0.1~3.0モル/1であることを特徴とする無電解銀メッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無電解銀メッキ方法に関するもので、特に毒性が低くかつ長時間安定な無電解銀メッキ液を用いる無電解銀メッキ方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 銀は美麗な白色光沢を有し、食器、装飾品、美術工芸品に用いられる他、金属中では最も電導性が高いので接点を始めとする電気部品や航空機部品等の金属表面上にメッキ処理されている。銀メッキ方法に関しては大別して、(1)電解メッキによる方法、(2)蒸着による方法及び(3)無電解による方法等があげられる。

【0003】 上記(1)は、金属イオンを含む溶液から電解により金属を析出させる方法である。この方法は、外部電源を必要とし、複雑な形状をした被メッキ物上に均一に電気メッキすることは難しい。又、高アスペクト比のブラインドホールには通常メッキすることは不可能

である。つまり被メッキ物の尖端、又縁は厚いメッキ層となり、窪んだ面は薄いメッキ層となってしまう。

【0004】 上記(2)は、減圧した容器の中に被メッキ物を蒸着容器の上部に置き、蒸着する金属塊又は粉末を該容器の下部に置き、直接又は間接的に該金属物を加熱すると、被メッキ物上に金属層が積層される方法である。この方法は高価な装置を必要とし、又この方法では厚いメッキ膜を得ることは困難であり、被メッキ物への付着力も弱く、かつ高アスペクト比のブラインドホールにメッキができないという欠点がある。

【0005】 上記(3)は、化学還元メッキと金属のイオン化傾向を利用した置換メッキとに分けられる。該置換メッキ方法は、異種金属間の電位差を利用したもので、析出する金属膜は薄く、厚い金属膜が得られても膜の表面は粗く、良いものが得られない。

【0006】 他方、化学還元メッキ方法は、金属錯塩と可溶性の還元剤の共存する溶液に被メッキ物を浸すと、還元剤の酸化によって放出される電子が被メッキ物の触媒核上、更には成長金属が触媒となって金属原子上に電子が転移し、その位置に溶液中の金属イオンが析出する。この化学還元メッキ方法に関しては、例えば文献(Pearlsteinら、Plating, 58, [10] 1014(1971))に見られるように銀錯塩として銀シアン錯イオンを還元剤としてジメチルアミンボランを用いた無電解銀メッキ浴が公知となっているが、最近では、地球の自然環境を保持する意味で有毒なシアン化合物の使用規制が叫ばれている。

【0007】 そこで安全衛生的及び環境管理的考慮から毒性のない銀錯化剤の使用が望まれる。しかもこの毒性のない銀錯化剤を用いた無電解メッキ浴でメッキ析出速度が速く、このメッキ浴の経時安定性の良いものを開発することは、用途を切り開くことであり、技術的発展に寄与するものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 以上のことから、①メッキ析出速度が速く、メッキ浴の経時安定性の良い無電解銀メッキ液組成を開発すること、②安全面及び環境面で毒性のない無電解銀メッキ液を開発することが強く望まれている。

【0009】 本発明の目的は、毒性がなく、メッキ析出速度が1.5(μm/時間)と速くメッキができ、メッキ浴の経時安定性の良い無電解銀メッキ液組成及びこのメッキ液を使用して被メッキ物表面にある触媒核の種類によらず、下地と密着性の良い銀メッキ被膜を得ることができる無電解銀メッキ方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明における無電解銀メッキ方法は、被メッキ物表面にメッキ下地として金属または金属硫化物の水溶液中における標準電極電位が銀の値に近いかそれよりも大きい触媒核を形成すること

によって達成される。すなわち本発明は銀シアン錯塩以外の銀錯塩で室温25°Cで安定度定数($\log \beta_i$)が8以上の銀錯化剤溶液からなる無電解銀メッキ液に被メッキ物を浸して銀メッキを形成する無電解銀メッキ方法である。

【0011】この触媒核としては種々の金属や金属硫化物を検討した結果、金、銀、銅、白金、パラジウム、又硫化物としては硫化銀、硫化銅、硫化パラジウム、硫化コバルト、硫化ニッケル、硫化亜鉛またはこれら硫化物の複合核が銀メッキに対して高触媒活性を示すことが判明した。上記の触媒核からなる下地は化学処理方法か蒸着法などにより、被メッキ物表面全体に形成することができる。更に、上記金属よりも標準電極電位が小さい金属からなる配線パターン上に、上記無電解銀メッキ液を用いて銀メッキ膜を形成させる場合は、通常の置換メッキ法による配線パターン上に上記いずれかの金属の薄膜あるいは核を形成させて、銀メッキが行える方法である。

【0012】該無電解銀メッキ液の組成としては、特に銀錯塩の配合量が、0.001~0.2モル/1、銀錯化剤の配合量が、0.001~4.0モル/1が良く、更に安定剤として亜硫酸塩を0.01~4.0モル/1を加えるのが好ましい。更に、pH調整剤として磷酸三水素塩を0.1~3.0モル/1加えるのが好ましい。還元剤は、ジメチルアミンボランまたは、ヒドラジン及びその誘導体が好ましく0.001~0.4モル/1が加えられる。

【0013】文献(Pearlsteinら、Plating, 58, [10] 1014(1971))によれば、無電解銀メッキ液の該銀錯塩としては、人体に毒性のある銀シアン錯イオンを用いている。従って、本発明においては、人体に無害で、メッキ析出速度が速く、かつ経時安定性の良い銀メッキ液を提供するべく、各種銀錯化剤を鋭意検討した結果、その銀錯体の安定度定数(生成定数) ($\log \beta_i$)が8以上の銀錯化剤が有効であることが判明した。該銀錯塩は、ハロゲン化銀と該銀錯化剤との反応により形成されるが、ハロゲン化銀としては、臭化銀よりも塩化銀の方が好ましい。該錯化剤としては、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、亜硫酸塩、チオ尿素、ヨウ化カリ、チオサリチル酸塩、チオシアヌル酸塩等があげられる。表1には、代表的な銀錯体の安定度定数を示す。

【0014】該銀錯化剤の銀錯体の安定度定数が、8以上である理由は、二つ挙げられる。第一は、本発明では銀錯体の原料として塩化銀を用いていることである。実際に本発明の無電解銀メッキ液をつくる場合、硝酸銀を原料として直接銀錯化剤で銀錯体を作製すると、黒褐色コロイド(酸化銀等)を生じ金属銀を析出させることができない。しかし、硝酸銀も塩化物と反応させて塩化銀に変えると沈澱物も生ぜずに金属銀を析出させることができた。従って、塩化銀の溶解度積(9.75)を考慮す

れば、銀錯体の安定度定数($\log \beta_i$)が、9.75に近い錯化剤が塩化銀を溶解させるための条件であることが分かる。種々の銀錯化剤に関して、塩化銀の溶解性及び本発明の無電解銀メッキ液としての銀錯体の経時安定性を検討した結果、該錯化剤の安定度定数が、8以上のものが有効であることを見いだした。

【0015】第二の理由としては、電極反応を考慮して、以下のように説明される。電極反応に下記ネルンストの式を用いれば、表1の銀錯体の安定度定数から表2の電極反応の標準電極電位が得られ、反応の進退が予想できる。

【0016】

【数1】 $E^\circ = (RT/4F) \ln(\beta_i)$
(ここで E° は、標準電極電位、 R は、気体定数、 T は、絶対温度、 Z は、イオン価、 F は、ファラデー定数を表す。)

【0017】 安定度定数が8以下の錯化剤(アンモニア、エタノールアミン)での電極反応は、標準電極電位0.33(V)より大きい為、反応が速やかに進みすぎ良質の金属銀メッキ物を得られなかった。しかしながら、安定度定数が、8及び8.7の銀・チオシアンニ錯体及び銀・亜硫酸ニ錯体では、銀メッキ液としても経時安定性があり、析出速度も速く、良質な銀メッキ物を得ることができた。又安定度定数8以上の銀・チオ硫酸ニ及び三錯体でも経時安定性のある銀メッキ液が得られ、良質の銀メッキ金属膜を作製できた。以上電極反応における標準電極電位が0.33(V)より小さいものは(つまり錯化剤の安定度定数が8以上のものは)、良好な無電解銀メッキ液を与えることを予言できる。

【0018】

【実施例】 次に本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0019】 実施例1

大きさ $15 \times 15 \text{ cm}$ のペットフィルムに通常の触媒化工程、例えば以下に示す様な組成のパラジウム触媒液に浸せきし、硫酸5~10%の酸処理によって活性化表面処理する。

(パラジウム触媒液)

塩化パラジウム 3 g/1

塩化第一スズ 40 g/1

濃塩酸 200 ml/1

【0020】 該活性化処理した試料を以下に示す組成の無電解銀メッキ液に1時間浸せきした。メッキ液のpHを8.0とし、液温60°Cでメッキ液を強制攪拌した。(無電解銀メッキ液の組成)

水	1.0	1
塩化銀	0.025	モル/1
チオ硫酸ナトリウム	0.050	モル/1
亜硫酸ナトリウム	0.50	モル/1

ヒドラジン 0.030 モル／1

【0021】試料をメッキ液から取り出して水洗し、銀メッキ膜の厚さを、蛍光X線膜厚計で測定したところ 1.5 μmであった。このようにして作製した10個の試料を、以下に示す方法で評価した。

【0022】(1) 抵抗値の評価

該銀薄膜の面積抵抗を四探針法で測定すると 211Ω／□で縦方向横方向にも抵抗値のむらがなく均一であった。又、該銀薄膜のフィルムを 1×3 cm に切りとり両端に銀ペーストで電極をつけて、10Vの直流電圧を印加すると 160 mA の電流が流れた。この電圧印加の状態を100時間持続しても電流は 158~160 mA でほとんど一定であった。該電流が一定のものを良品とした。

【0023】(2) 密着性の評価

大気中、150°Cで1時間試料を加熱し、その後直ちに常温の水にいれる。銀メッキ膜に剥がれあるいは膨れのまったく生じないものを良品とした。以上の評価の結果、10個の試料すべてが良品と判定された。

【0024】実施例2

上記実施例1と同様にペットフィルムにパラジウム触媒核処理を行い、活性化処理した試料を以下に示す組成の無電解銀メッキ液に1時間浸せきした。メッキ液のpHは、8.0とし、液温60°Cでメッキ液を強制攪拌した。

(無電解メッキ液の組成)

水	1.0	1
塩化銀	0.025	モル／1
亜硫酸ナトリウム	1.0	モル／1
メチルヒドラジン	0.040	モル／1

【0025】試料を水洗し、膜厚を測定したところ、1.4 μmの厚さの銀メッキ膜を得た。実施例1と同様に、抵抗値と密着性の評価を行った。その結果、該10個の試料の全てが良品と判定された。

【0026】実施例3

実施例1と同様に、該触媒活性化処理した試料を以下に示す組成のメッキ液に1時間浸せきした。このメッキ液のpHも8.0とし、液温60°Cでメッキ液を強制攪拌した。

(無電解メッキ液)

水	1.0	1
塩化銀	0.025	モル／1
チオシアノ酸カリウム	1.0	モル／1
磷酸三ナトリウム	0.5	モル／1
ヒドラジン	0.030	モル／1

【0027】試料を水洗し、膜厚を測定したところ、1.5 μmの厚さの銀メッキ膜を得た。実施例1と同様に抵抗値と密着性の評価を行った結果、10個の試料すべてが良品と判定された。

【0028】実施例4

実験用真空蒸着装置を用いて、5×10⁻⁵トールの減圧

下で、15×15 cmのペットフィルムにモリブデンボートを抵抗加熱してパラジウム金属又は硫化銀粉末を蒸発させ、平均膜厚を10 Å(オング'ストローム)程度に蒸着する。

【0029】該パラジウム核又は硫化銀核を蒸着したフィルムを大気中で、以下に示す組成の無電解メッキ液に1時間浸せきする。メッキ液のpHを8.0とし、液温60°Cでメッキ液を強制攪拌する。

(無電解メッキ液)

水	1.0	1
塩化銀	0.025	モル／1
チオ硫酸ナトリウム	0.050	モル／1
亜硫酸ナトリウム	0.50	モル／1
ヒドラジン	0.030	モル／1

【0030】試料をメッキ液から取り出して水洗し、蛍光X線膜厚計で膜厚を測定したところ、1.6 μmの厚さの銀メッキ膜を得た。実施例1と同様に10個の試料に対して抵抗値と密着性を評価した結果、試料全てが、良品と判定された。

【0031】実施例5

10個のペットフィルムに実施例4と同様に蒸着装置を用いてパラジウム触媒核又は硫化銀核を蒸着し、大気中で以下に示す組成のメッキ液に1時間浸せきした。メッキ液のpHは水酸化ナトリウムで12以上に保持され、液温50°Cで該液を強制攪拌した。

(無電解メッキ液)

水	1.0	1
塩化銀	0.025	モル／1
オルトチオサリチル酸	0.50	モル／1
亜硫酸ナトリウム	1.0	モル／1
メチルヒドラジン	0.030	モル／1

【0032】試料をメッキ液から取り出して水洗し、膜厚を測定したところ 1.6 μmの厚さの銀メッキ膜を得た。実施例1と同様に10個の試料に対して抵抗値と密着性を評価した結果、試料全てが良品と判定された。

【0033】実施例6

実施例4と同様に、ペットフィルムに蒸着装置を用いて、触媒核を蒸着し、以下に示すメッキ液に1時間浸せきした。該メッキ液のpHを8.0とし、液温60°Cでメッキ液を強制攪拌する。

(無電解メッキ液)

水	1.0	1
塩化銀	0.025	モル／1
チオ尿素	0.050	モル／1
亜硫酸ナトリウム	0.50	モル／1
ヒドラジン	0.030	モル／1

【0034】試料をメッキ液から取り出して水洗し、膜厚を測定したところ、1.5 μmの厚さの銀メッキ膜を得た。実施例1と同様に10個の試料に対して、抵抗値と密着性を評価した結果、試料すべてが、良品と判定された。

【0035】

【表1】
銀錯体の安定度定数(25°C)

銀錯体	log β ₁
[Ag(S ₂ O ₃)] ⁻	~9
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	13.3
[Ag(SO ₃) ₂] ³⁻	8.7
[Ag(SO ₃) ₃] ⁵⁻	8.9
[Ag(SCN) ₂] ⁻	~8
[Ag(SCN) ₃] ²⁻	10.3
[Ag((H ₂ N) ₂ CS) ₂] ⁺	10.6
[Ag(o-TSA)] ⁻	8.4 (pH12以上)
[Ag(o-TSA) ₂] ³⁻	12.6 (pH12以上)
[AgI ₃] ²⁻	~14
[AgI ₄] ³⁻	~15
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	7.2
[Ag(EA) ₂] ⁺	6.8

* o-TSAは、オルトチオサリチル酸、EAは、エタノールアミンを表す。

【0036】

【表2】
電極反応における標準電極電位

電極反応	E° / V
Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	0.80
[Ag(S ₂ O ₃)] ⁻ + e ⁻ = Ag + S ₂ O ₃ ²⁻	0.27
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ + e ⁻ = Ag + 2S ₂ O ₃ ²⁻	0.01
[Ag(SO ₃) ₂] ³⁻ + e ⁻ = Ag + 2SO ₃ ²⁻	0.29
[Ag(SO ₃) ₃] ⁵⁻ + e ⁻ = Ag + 3SO ₃ ²⁻	0.27
[Ag(SCN) ₂] ⁻ + e ⁻ = Ag + 2SCN ⁻	0.33
[Ag(SCN) ₃] ²⁻ + e ⁻ = Ag + 3SCN ⁻	0.19
[Ag((H ₂ N) ₂ CS) ₂] ⁺ + e ⁻ = Ag + 2(H ₂ N) ₂ CS	0.17
[Ag(o-TSA)] ⁻ + e ⁻ = Ag + o-TSA ²⁻	0.30
[Ag(o-TSA) ₂] ³⁻ + e ⁻ = Ag + 2o-TSA ²⁻	0.04
[AgI ₃] ²⁻ + e ⁻ = Ag + 3I ⁻	-0.03
[AgI ₄] ³⁻ + e ⁻ = Ag + 4I ⁻	-0.09
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ + e ⁻ = Ag + 2NH ₃	0.38
[Ag(EA) ₂] ⁺ + e ⁻ = Ag + 2EA	0.40

【0037】

【発明の効果】本発明により下地と密着性が高く、かつ抵抗値が一定でピンホールの少ない銀メッキ膜が得られる。更に、これは作業時及び廃液処理時の安全性の高い

無電解銀メッキ液によって得られる。従って電子部品等の銀メッキプロセスの合理化及び簡略化に大きな効果がある。